

LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP3057168

Publication date: 1991-03-12

Inventor(s): KURIYAMA KAZUYA

Applicant(s): YUASA BATTERY CO LTD

Requested Patent: JP3057168

Application Number: JP19890193567 19890726

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M10/40

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To improve charge-discharge efficiency and cycle life by using an electrolyte prepared by adding a quaternary ammonium salt and a thiophene derivative into an organic solvent in which a lithium salt is dissolved.

CONSTITUTION: In a lithium secondary battery in which manganese dioxide is used in a positive electrode 4 and metallic lithium is used in a negative electrode 6, an electrolyte prepared by adding a quaternary ammonium salt into an organic solvent in which a lithium salt is dissolved and furthermore adding a thiophene derivative thereto is used. The amount of the quaternary ammonium salt added is 0.01-1.0mol/l based on the volume of the organic solvent and that of the thiophene added is also 0.01-1.0mol/l based on the volume of the organic solvent. Charge-discharge efficiency and cycle life are increased without adverse effect on ionic conductivity and the electrochemical reaction of the lithium electrode.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-57168

⑫ Int. Cl. 5

H 01 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A 8939-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)3月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池

⑮ 特願 平1-193567

⑯ 出願 平1(1989)7月26日

⑰ 発明者 栗山 和哉 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

⑯ 出願人 湯浅電池株式会社 大阪府高槻市城西町6番6号

明細書

1. 発明の名称 リチウム二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) リチウムを活性物質とする負極と、正極と、リチウム塩を溶解した有機溶媒に、四級アンモニウム塩を添加し、且つオフエンの誘導体を添加した電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

(2) 四級アンモニウム塩の添加量が、有機溶媒に対して $0.01 \sim 1.0 \text{ mol/g}$ であり、オフエンの誘導体の添加量が有機溶媒に対して $0.01 \sim 1.0 \text{ mol/g}$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、リチウム二次電池に関するものである。

従来技術とその問題点

従来、リチウム二次電池は、正極活性物質として二硫化モリブデン (MoS_2)、三酸化セリコン

(MoO_3)、二酸化マンガン (MnO_2) や五酸化バナジウム (V_2O_5) 等の無機物質、負極として金属リチウムやリチウムイオンを吸成、放出する合金、さらに電解液として、過塩素酸リチウム、ホウ酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム等のリチウム塩を溶かしたプロピレンカーボネートの溶液等が知られている。

これらの正、負極及び電解液の組み合わせにより、非常にたくさんの構成が考えられるが、電池のエネルギー密度を考慮した場合、金属リチウムを負極に用いた系が最も有利と考えられる。

しかし、金属リチウムを負極に、過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートの溶液を電解液として用いた電池は、サイクル試験開始後早期にリチウムデンドライトが原因と考えられる充放電効率の低下により、電池容量が減少し、実用できないことが判明した。

また、最近では、種々の添加剤が提案されているが、依然としてその充放電効率は低く、測

足できないのが現状である。

発明の目的

本発明は、上記の問題点に鑑み、充放電効率及びサイクル寿命を改良したリチウム二次電池を提供することを目的とする。

発明の構成

本発明は、上記目的を達成するべく、リチウム塩を溶解した有機溶媒に、四級アンモニウム塩を添加し、且つテオフェンの誘導体を添加した電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池である。

又、四級アンモニウム塩の添加量が、有機溶媒に対して $0.01 \sim 1.0 \text{ mol/g}$ であり、テオフェンの誘導体の添加量が有機溶媒に対して $0.01 \sim 1.0 \text{ mol/g}$ である前記のリチウム二次電池である。

作用

リチウムの充放電効率が低くなる原因として、リチウムによる溶媒の還元反応により、リチウムが電気化学的に不活性化すること、及び析出

馬リチウム、及び非水溶媒からなる電解液を用いたリチウム二次電池を示す。1は正極端子を兼ねたケース、2は負極端子をなす封口板、3はケースと封口板を絶縁するポリプロピレン製ガスケット、4は正極であり、これは二酸化マンガン 8.5 重量部、導電材であるアセチレンブラック 1.0 重量部、及び結着剤であるポリテトラフルオロエチレン 5 重量部を混練し、厚さ 0.7 mm のシート状に成形した後、直徑 15.0 mm に打ち抜いた。その後、高温真空乾燥し、あらかじめケース 1 に溶接しておいた正極集電体 5 を圧着した。6は金属リチウムであり、厚さ 0.4 mm、直徑 1.6 mm で負極集電体 7 に圧着した。8はポリプロピレン製離孔膜からなるセパレータである。

電解液は、プロピレンカーポキド (PC)、及び 1, 2-ジメトキシエタン (DME) の混合液とし、混合比率を 1 : 1 とした。これらに、添加剤としてホウフッ化テトラエチルアンモニウム ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBP}_4$) を 0.05 mol/g 、及び

したリチウムの脱落 (リチウム表面と非接触。) によるものと考えられる。

したがって、電解液中におけるリチウムの充放電効率を向上させるためには、リチウム塩と電解液の界面の状態を変化させ、溶媒-リチウム間の反応、及びグリッドサイトの成長を抑制する必要がある。上記の構成において、リチウムの充放電効率は向上する。

その理由は明確ではないが、

- ① 添加剤がリチウム塩に吸着され、溶媒とリチウムの反応を抑制する。
- ② 添加剤がリチウムと反応し、リチウム塩表面に Li^+ イオン伝導性の保護膜を形成する。リチウムイオンは、その膜を通して析出するため、溶媒との直接反応が抑制される。

の 2 点と推察される。

実施例

以下、本発明の詳細について、実施例により説明する。

第 1 図は、正極に二酸化マンガン、負極に金

2-メチルテオフェンを 0.05 mol/g 、さらに溶質として過塩素酸リチウム (LiClO₄) を、 1 mol/g 溶解したもの用いた。

この様にして作製した電池 A について、次の試験を実施した。

サイクル試験

試験温度：25 ℃

充電：定電流 0.5 mA、終止電圧 3.5 V

放電：定電流 1.0 mA、終止電圧 2.4 V

比較例

電解液の溶媒を PC、及び DME、混合比率を 1 : 1 とした以外は、すべて実施例と同様の電池 B を作製し、同様の方法で試験を実施した。

第 2 図に、サイクル試験の結果を示す。第 2 図から明らかのように、電池 A は電池 B に比べ容量の低下が少なく本発明の効果が発揮されているのがわかる。

本発明による有機溶媒は、基本的に規定されるものではないが、例えば、プロピレンカーポキド、エチレンカーポキド、ジエチレンカ

一ポキート、1,7-ブチロラクトン、スルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンに代表される高誘電率溶媒、及び、ナトロヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、4-メタル-1,3-ジオキソランに代表される低粘度溶媒がある。これらの中から1種以上の溶媒を用いた電解液を使用する。

尚、添加するテオフェンの誘導体は、2-メチルテオフェン、3-メチルテオフェン、2,5-ジメチルテオフェンなどの中から選択された1種以上の化合物を用いることができる。

格質であるリチウム塩は、従来からこの系の電解液に、用いられているものであれば、どのようなものでも良い。例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、ホウ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化ビスマスリチウム(LiAsF₆)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)等から選択された1種以上の非水電解液の格質として用いられているリチウム塩を使用することができる。

- 1…ケース 2…封口板
3…ガスケット 4…正極
5…正極集電体 6…負極
7…負極集電体 8…セパレータ

出願人 湘南電池株式会社

四級アンモニウム塩、テオフェンの誘導体の添加量は、四級アンモニウム塩については、0.01～1.0 mol/g程度が適当である。その理由として、0.01 mol/gより少ないと、添加による効果が少なく、1.0 mol/gより多い場合は、添加剤の過多がイオン電導度やリチウムの電気化学反応に悪影響を及ぼし、添加前に比べて特性が低下するからである。テオフェンの誘導体についても、0.01 mol/gより少ないと、添加による効果が少なく、1.0 mol/gより多い場合は、逆に特性が低下するためである。

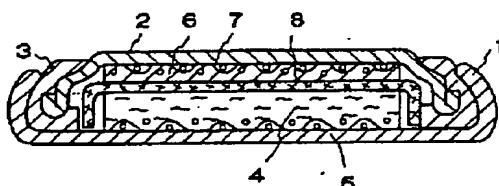
発明の効果

上述した如く、本発明は充放電効率及びサイクル寿命を改良したリチウム二次電池を提供することが出来るので、その工業的価値は極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例におけるリチウム二次電池の縦断面図、第2図は、本発明及び従来品における電池の特性比較図である。

第1図



第2図

